

10/539478

PCT/JPO3/16650

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

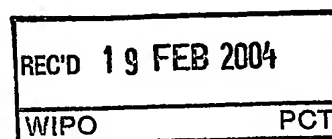
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月31日

出願番号  
Application Number: 特願2003-094556  
[ST. 10/C]: [JP2003-094556]

出願人  
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

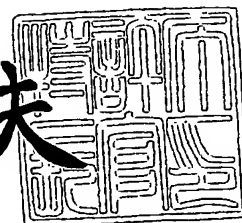


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 CN03-0231

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 55/12  
C08L 67/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式  
会社 犬山工場内

【氏名】 橋本 正敏

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式  
会社 犬山工場内

【氏名】 稲垣 京子

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式  
会社 犬山工場内

【氏名】 多保田 規

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式  
会社 犬山工場内

【氏名】 小田 尚伸

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主にポリエステル樹脂からなるフィルムであつて、該フィルムをチューブ状に接合加工したもの（以下ラベルと称する）のペットボトルに対する挿入抵抗値が0.8N以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

挿入抵抗値とはラベルをペットボトルの上部に被せて、ラベル上部から押し入れた時の最大抵抗値を意味する。

【請求項2】 請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであつて、フィルムの全光線透過率が40%以下であり、かつ温湯収縮率が、主収縮方向において処理温度98℃・処理時間10秒で40%以上であり、主収縮方向と直交する方向において10%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項3】 請求項1、2のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであつて、溶剤接着性に優れることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項4】 請求項1、2、3のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであつて、微粒子及び非相溶樹脂を添加している層が少なくとも1つあることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、特に飲料用ボトル等の表示用ラベルに好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、白色印刷を施さなくともペットボトルとの好適な滑り性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来技術】

最近、容器の内容物の紫外線からの保護を目的として収縮ラベルを使用するケースが増えている。従来はポリ塩化ビニルの紫外線カットタイプ収縮フィルムが用いられてきたが、他素材の紫外線カットタイプの要求が強まっている。具体的なカット性は内容物によって異なるが、食品・飲料の場合、長波長領域の紫外線である360nm～400nmの波長で内容物の変質や着色等が起こるため長波長領域、特に380nm及び400nmのカット性が重要である。しかしながら、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは上記の長波長領域の紫外線をカットするものはなかった。

#### 【0003】

このようなラベルとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなる熱収縮性フィルムが主として用いられてきたが（例えば、特許文献1参照。）、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、又ポリスチレンについては印刷が困難である等の問題があり、最近では熱収縮性ポリエステル系フィルムの利用が注目を集めている。

#### 【0004】

また、ペットボトルにおいて、内容物保護のために着色ボトルが用いられていることがある。しかしながら、着色ボトルは回収してリサイクルに不向きである事からその代替案が検討されて来ている。その1つの方法として無着色ボトルを利用し、着色ラベルをボトル全体に装着させることが検討されてきた。

#### 【0005】

また、従来、これらの熱収縮性フィルムを使用する場合は、通常ラベルの内側に図柄印刷した後に白色印刷を施している。印刷インキの厚みは通常3 $\mu$ m程度であり光線遮断をするには充分で無かった。さらに、白色印刷を2回実施する方法で光線遮断を試みているが、品質要因（インキの厚みによる収縮特性の変化等）や納期及びコスト的にも不利であった。

#### 【0006】

上記の白色印刷は、ラベルをペットボトルに装着する時にボトルと接触する側になるため、ペットボトルとの滑り性が重要である。滑り性が悪いとラベルが収縮する定位置まで移動せずにボトル上部で収縮してしまい、製品ロスが発生する

。通常、ペットボトルに飲料が充填されてからラベルを装着するのが普通であり、ボトル表面に水滴が付いている。ボトルが乾いている状態よりも濡れている状態の方がより挿入抵抗が大きくなるため、白色印刷の種類によっても挿入抵抗値が変わってきている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平11-188817号

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、かつ、白色印刷を施さなくともペットボトルとの好適な滑り性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決する手段】

本発明者は、前記従来技術の問題点を解消すべく鋭意研究した結果、熱収縮性ポリエステル系フィルムをラベルとした時のペットボトルとの挿入抵抗を特定範囲とすることによって、目的が達成できることを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。

#### 【0010】

即ち、本発明は、主にポリエステル樹脂からなるフィルムであって、以下に示すペットボトルとラベルの挿入抵抗値が0.8N以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

挿入抵抗値とは、ラベルをペットボトルの上部に被せて、ラベル上部から押し入れた時の最大抵抗値を意味する。

#### 【0011】

あるいは、主にポリエステル樹脂からなるフィルムであって、フィルムの全光線透過率が40%以下であり、かつ温湯収縮率が、主収縮方向において処理温度98℃・処理時間10秒で40%以上であり、主収縮方向と直交する方向におい

て10%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムに係るものである。

#### 【0012】

あるいは、主にポリエステル樹脂からなるフィルムであって、溶剤接着性に優れることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムに係るものである。

#### 【0013】

この場合において、微粒子を添加している層が少なくとも1つあることが好適である。

さらにまた、この場合において、前記微粒子の含有量が、フィルム換算で0.1～20.0重量%の範囲であることが好適である。

#### 【0014】

またこの場合において、非相溶樹脂を添加している層が少なくとも1つあることが好適である。

#### 【0015】

さらにまた、この場合において、前記非相溶樹脂の含有量が、フィルム換算で1.0～20.0重量%の範囲であることが好適である。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの易滑面を内側（ペットボトルと接触する面）にしてチューブ状に接合加工したラベルを、ペットボトル上部に被せてラベル上部から押し入れた時の最大抵抗値が0.80N以下であることで上記目標が達成される。

#### 【0017】

本発明の範囲を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルムは、易滑層を表層に積層することにより製造され得る。易滑層の形成方法としては、易滑樹脂を溶融押し出しすることで表層に積層する方法や、フィルム製膜工程中の易滑塗布液の塗布（インラインコート）、フィルム製膜後の易滑塗布液の塗布（オフラインコート）等があるが、コスト面、また、塗布後延伸熱処理されるため塗布層とフィルムの密着性が良好となり、更に層が強靱となる効果が期待されることからイン

ラインコートでの製造が好ましく、例としてリバースロール方式、エアナイフ方式、ファウンテン方式などが挙げられる。

#### 【0018】

本発明の範囲を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルムは、易滑表層中に滑剤、スルホン酸系成分、ポリエステル系樹脂を合わせて含有することが推奨される。

上記樹脂成分としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体ないし変性樹脂、セルロース系樹脂、その他があるが、特に、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、あるいはその共重合体は滑剤と組み合わせることで良好な滑性を示し、溶剤での接着性も阻害しない。また、水分散性のものを用いると、安全面、環境対応という観点からも好ましい。

#### 【0019】

滑剤としてはパラフィンワックス、あるいはマイクロワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、エチレンアクリル系ワックス、ステアリン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、硬化ヒマシ油、ステアリン酸ステアリル、シロキサン、高級アルコール系高分子、ステアリルアルコール、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸鉛 等から選ばれる一種以上を添加することが好ましい。中でも、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスは滑り性向上効果が大きく、特に好ましい。また、添加量としては易滑層中の存在量として10～60重量%が好ましい。10重量%未満では滑り性の改善効果が小さく、60重量%を超えると、層の硬度低下、塗布層成分の転写、印刷性の阻害などが起こる他、以下に記載する溶剤での接着性を低下させる。

#### 【0020】



本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルを製造する場合など、チューブ化加工を行うが、この際に溶剤を用いて接着することが多い、という観点から、1,3-ジオキソラン等の溶剤をフィルムの片面に塗布、該塗布面にフィルムの他方の面を圧着し、主収縮方向に剥離したとき接着可能であることが好ましい。不足の場合、ラベルの熱収縮装着時、または飲料ボトル取り扱い時にラベル接着部の剥離が発生する恐れがある。

#### 【0021】

滑剤として用いられるものの中には、シリカ、チタニア、マイカ、タルク、炭酸カルシウム等の無機粒子、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、スチレンージビニルベンゼン系、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミドイミド、ベンゾグアナミン等の有機粒子、あるいはこれらの表面処理品等もあるが、表面凹凸の生成などによりフィルムの透明性が低下し商品価値が損なわれることがあるため、透明フィルムの場合は、これらを多量に添加しないことが推奨される。

#### 【0022】

本発明の滑性に優れたポリエステル系熱収縮性フィルムとは、少なくとも一方の面同士の動摩擦係数が  $\mu d \leq 0.27$  であり、特に好ましくは動摩擦係数  $\mu d \leq 0.25$  である。この範囲を満たす場合、飲料用 PET ボトルのラベルとして使用されたときのペットボトルとの滑性が良好なフィルムを提供することができる。

#### 【0023】

スルホン酸系成分では、界面活性剤に使用されるアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム、イゲボンT型、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム、アルキルフェニルオキサイドスルホン酸ナトリウム、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸エステル、ジニルナフタレンスルホン酸バリウム等が挙げられ、コート液の水系化に際し分散性の改良効果が得られる。中でも、パラフィンスルホン酸ナトリウムは水分散性の改善効果に加え、良好な帯電防止効果を持ち、滑性への悪影響も少ないことから推奨される。添加量としては易滑層中の存在量として1~20重量%が好ましい。1%未満では帯電防止性の改善効果が小さく、20%を超えると滑り性を低下させる上、透明性も低下する

また、界面活性剤としての他、ポリエステルと樹脂においてもスルホン酸成分を含有するものが好ましく、水分散性について効果がある。

#### 【0024】

静電気は加工時のトラブル、例えば製造工程や印刷、接着、その他2次加工工程等においてロールへの巻きつき、人体へのショック、取り扱い困難のような作業能率の低下や安全面においての問題や、印刷ヒゲの発生、フィルム表面の汚れなど商品価値の低下をもたらす原因となるが、これらを防止する観点から、易滑層の表面固有抵抗値 $\log \Omega < 14.0$ が好ましく、更に好ましくは $\log \Omega \leq 12.0$ であることが推奨される。

#### 【0025】

上記のように、樹脂成分としてポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、あるいはその共重合体を用い、滑剤としてパラフィンワックスあるいは低分子量ポリエチレンワックス、帯電防止剤としてパラフィンスルホン酸ナトリウムを組み合わせて、インラインコート法により、熱収縮フィルムの表層に易滑層を形成することが特に推奨される。

塗布液の量は、延伸後のフィルム上に存在する量としては $0.002 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ である。 $0.002 \text{ g/m}^2$ 以下では、滑性、帯電防止効果が小さくなり、 $0.5 \text{ g/m}^2$ を超えると、フィルムの透明性の低下が発生する他、溶剤での接着性の低下が起こる。

#### 【0026】

さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの全光線透過率が40%以下であり、かつ温湯収縮率が、主収縮方向において処理温度98℃・処理時間10秒で40%以上であり、主収縮方向と直交する方向において10%以下であることを特徴とし、そのことにより上記目標が達成される。

#### 【0027】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、実質的にポリエステル樹脂又はポリエステル樹脂及び後記酸化チタン、ポリスチレン樹脂からなっている。ポリエステル樹脂としては、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分

とするポリエステルと、ポリエステル系エラストマーとを含有するポリエステル組成物から好ましく使用できる。該ポリエステル樹脂組成物において、ポリエステルとポリエステル系エラストマーとの配合割合は、両者合計量に対して、通常、前者が50～99重量%程度、特に70～97重量%で、後者が1～50重量%程度、特に3～30重量%程度であるのが好適である。

#### 【0028】

上記ポリエステルの構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等の公知ジカルボン酸の1種又は2種以上を使用すれば良い。また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、テトラメチレングリコールエチレンオキサイド付加物等の公知のジオールの1種又は2種以上を使用すれば良い。

#### 【0029】

また、上記ポリエステル系エラストマーは、例えば、高融点結晶性ポリエステルセグメント ( $T_m$  200℃以上) と分子量400以上好ましくは400～800の低融点軟質重合体セグメント ( $T_m$  80℃以下) からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、ポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンを低融点軟質重合体セグメントに用いたポリエステル系エラストマーが、特に好ましい。

#### 【0030】

本発明フィルム特定の全光線透過率を達成して、フィルムに光線カット性を付与するためには、例えば、フィルム中に、無機滑剤、有機滑剤等の微粒子をフィルム重量に対して0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%含有させることが、好適である。該微粒子の含有量が0.1重量%未満の場合は、光線カット性を得ることが困難な傾向にあり、一方20重量%を超えるとフィルム強度が低下して製膜が困難になる傾向にある。

#### 【0031】

微粒子は、ポリエステル重合前に添加しても良いが、通常は、ポリエステル重合後に添加される。微粒子として添加される無機滑剤としては、例えば、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、テフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、カーボンブラック等の公知の不活性粒子、ポリエステル樹脂の溶融製膜に際して不溶な高融点有機化合物、架橋ポリマー及びポリエステル合成時に使用する金属化合物触媒、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などによってポリエステル製造時に、ポリマー内部に形成される内部粒子であることができる。

#### 【0032】

フィルム中に含まれる該微粒子の平均粒径は、通常、 $0.001 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲である。ここで、微粒子の平均粒径は、コールターカウンター法により、測定したものである。本発明のポリエステルの極限粘度は好ましくは $0.50$ 以上、更に好ましくは $0.60$ 以上、特に好ましくは $0.65$ 以上である。ポリエステルの極限粘度が $0.50$ 未満であると結晶性が高くなり、十分な収縮率が得られなくなり、好ましくない。

#### 【0033】

本発明において、適度な光線透過率を得るためには、例えば、内部に微細な空洞を含有させることが好ましい。例えば発泡材などを混合して押出してもよいが、好ましい方法としてはポリエステル中に非相溶な熱可塑性樹脂を混合し少なくとも1軸方向に延伸することにより、空洞を得ることである。本発明に用いられるポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂は任意であり、ポリエステルに非相溶性のものであれば特に限定されるものではない。具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂などがあげられる。特に空洞の形成性からポリスチレン系樹脂あるいはポリメチルペンテン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。

#### 【0034】

ポリスチレン系樹脂とは、ポリスチレン構造を基本構成要素として含む熱可塑性樹脂を指し、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレ

ン、アイソタクティックポリスチレン等のホモポリマーのほか、その他の成分をグラフトあるいはブロック共重合した改質樹脂、例えば耐衝撃性ポリスチレン樹脂や変性ポリフェニレンエーテル樹脂等、更にはこれらのポリスチレン系樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂、例えばポリフェニレンエーテルとの混合物を含む。

#### 【0035】

前記ポリエステルと非相溶な樹脂を混合してなる重合体混合物の調整にあたっては、例えば、各樹脂のチップを混合し押出機内で熔融混練して押出してもよいし、予め混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より熔融押出ししてもよい。また、ポリエステルの重合工程においてポリスチレン系樹脂を添加し、攪拌分散して得たチップを熔融押出しても構わない。

#### 【0036】

本発明におけるフィルムは内部に多数の空洞を含有する層Bの少なくとも片面にB層よりも空洞の少ない層Aを設けることが好ましい。この構成にするためには異なる原料をA、Bそれぞれ異なる押出機に投入、熔融し、Tダイの前またはダイ内部にて熔融状態で貼り合わせ、冷却ロールに密着固化させた後、少なくとも1方向に延伸することが好ましい。このとき、原料としてA層の非相溶な樹脂はB層より少ないことが好ましい。こうすることによりA層の空洞が少なく、また表面の荒れが少なくなり、印刷の美観を損なわないフィルムとなる。また、空洞が多数存在しないため、フィルムの腰が弱くならず装着性に優れるフィルムとなる。

#### 【0037】

さらに、本発明におけるフィルムは内部に多数の空洞を含有する層Bを中間層とし、両表層に空洞の少ないA層を設ける事が特に好ましい。ポリスチレン系樹脂を添加することで熔融押出時に煙が発生し、工程を汚して操業性悪化を引き起こしている。B層を中間層にする事により発煙の問題が解消され、長時間の安定生産が実施可能となる。

#### 【0038】

また、本発明フィルムは、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、帯電

防止剤等の添加剤を含有するものであっても良い。

#### 【0039】

本発明のポリエステル系フィルムは、JIS K 7136に準じて測定されたフィルムの全光線透過率が40%以下であることが必要である。該透過率が40%以上であると、内容物が透けて見えたり、光線カットできずに内容物が劣化したりしていずれも好ましくない。該透過率は、30%以下であることが、特に好ましい。

#### 【0040】

本発明のフィルムの主収縮方向に温湯98℃、処理時間10秒の収縮率が40%以上であり、好ましくは、60～80%である。収縮率が40%未満ではペットボトルの細い口部分で、ラベルの収縮不足が発生する。一方、80%を越えると収縮率が大きいため、収縮トンネル通過中にラベルの飛び上がりが発生する場合があるので、いずれも好ましくない。ここで、主収縮方向とは、収縮率の大きい方向を意味する。

#### 【0041】

また、主収縮方向に直角方向の収縮率が10%以下であり、好ましくは0～7%ある。収縮率が0%未満で伸びる方向になると収縮時に生じたラベルの横シワが消えにくくなる傾向にあり、一方10%を超えるとラベルの縦収縮が大きくなり、使用するフィルム量が多くなり経済的に問題が生ずるので、いずれも好ましくない。

#### 【0042】

本発明のフィルムのガラス転移温度 $T_g$ は50～90℃程度、好ましくは55～85℃、さらに好ましくは55～80℃の範囲である。 $T_g$ がこの範囲内であれば、低温収縮性は十分でかつ自然収縮が大きすぎることがなく、ラベルの仕上がりが良好である。

#### 【0043】

本発明のフィルムは、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、フェノール等のフェノール類、テトラヒドロフラン等のフラン類、1,3-ジオキソラン等のオキソラン類等の有機溶剤による溶剤接着性を有することが好ましい。

特に、安全性の面からすれば、1, 3-ジオキソランによる溶剤接着性を有することがより好ましい。溶剤接着強度は、 $4\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。 $4\text{ N}/15\text{ mm}$ 未満では、ラベルを容器に収縮させる際に接合部が剥がれ、好ましくない。

#### 【0044】

本発明のフィルムの溶剤接着性をさらに向上させるためには、例えば、ポリエステルに低Tg成分を共重合することが有効である。

#### 【0045】

以上の特性を満足するために本発明のフィルムは単一の層からなるものでもよいが、好ましい層構成はA/B/Aである。A層とB層の厚み比率は $A/B/A = 25/50/25$ から $10/80/10$ が好ましい。B層の厚み比率を50%未満では、光線カット性が不足し、内容物が透けて見えたり、光線カットできずに内容物が劣化したりしていずれも好ましくない。

#### 【0046】

以下、本発明のフィルムの製造方法を具体的に説明する。

#### 【0047】

滑剤として無機粒子等を必要に応じて適量含有するポリエステルまたは共重合ポリエステルを通常ホッパードライヤー、パドルドライヤー、真空乾燥機等を用いて乾燥した後、 $200\sim 320^{\circ}\text{C}$ の温度で押出しを行う。押出しに際しては、Tダイ法、チューブラー法等、既存の方法を使用しても構わない。

#### 【0048】

押出し後、急冷して未延伸フィルムを得るが、Tダイ法の場合、急冷時にいわゆる静電印加密着法を用いることにより、厚み斑の少ないフィルムが得られ好ましい。

得られた未延伸フィルムを、最終的に得られるフィルムが本発明の構成要件を満たすように、1軸延伸または2軸延伸する。

#### 【0049】

延伸方法としては、ロール縦1軸のみに延伸したり、テンターで横1軸にのみ延伸する方法の外、公知の2軸延伸に際し縦または横のいずれか一方向に強く延

伸し、他方を極力小さく延伸することも可能であり、必要に応じて再延伸を施してもよい。

#### 【0050】

上記延伸において、主収縮方向には少なくとも2.0倍以上、好ましくは2.5倍以上延伸し、必要に応じて主収縮方向と直交する方向に延伸し、次いで熱処理を行う。

#### 【0051】

熱処理は通常、緊張固定下、実施されるが、同時に20%以下の弛緩または幅出しを行うことも可能である。熱処理方法としては加熱ロールに接触させる方法やテンター内でクリップに把持して行う方法等の既存の方法を行うことも可能である。

#### 【0052】

前記延伸工程中、延伸前または延伸後にフィルムの片面または両面にコロナ処理を施し、フィルムの印刷層および／または接着剤層に対する接着剤層等に対する接着性を向上させることも可能である。

#### 【0053】

また、上記延伸工程中、横延伸前にフィルムの片面に易滑塗布液を塗布し、フィルムの易滑性を向上させる。

#### 【0054】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして好ましくは10～200 $\mu$ m、さらに好ましくは20～100 $\mu$ mの範囲である。

#### 【0055】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0056】

##### (1) 全光線透過率

日本電飾工業(株)製NDH-2000Tを用い、JIS K 7136に準じ測



定した。

【0057】

(2) 熱収縮率

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、98±0.5℃の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬処理して熱収縮させた後、フィルムの縦及び横方向の寸法を測定し、下式に従い熱収縮率を求めた。該収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

【0058】

熱収縮率 =  $\{ (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ} \} \times 100 (\%)$

【0059】

(3) 摩擦係数

フィルム面同士の動摩擦係数 $\mu d$ 、範囲RをJIS K-7125に準拠し、23℃、65%RH環境下で測定した。

【0060】

(4) 帯電防止性

帯電防止性は、表面抵抗器(KAWAGUCHI ELECTRIC WORKS製固有抵抗測定器)により印加電圧500V、23℃、65%RHの条件で測定した。

【0061】

(5) 溶剤接着性

1、3-ジオキソランを用いてフィルムをチューブ状に接合加工し、該チューブ状体を加工時の流れ方向と直交方向に15mm幅に切断してサンプルを取り、東洋精機社製のテンシロン(型式:UTL-4L)を用いてチャック間を20mmで引っ張り剥離し、剥離抵抗力を測定した。測定値が4N以上であれば、「○」とした。

【0062】

(6) ラベル挿入抵抗値(図1参照)

易滑面を内側とした高さ120mm、折径175mmのラベルを作製する。2リットル「爽健美茶」に使用しているペットボトル(CCJC製:高さ307mm)を高さ245mm部分から上部を切り取り、ラベルを被せる。東洋精機社製スト

ロググラフ (型式: V10-C) の圧縮モード (クロスヘッドスピード: 200 mm/min) で上部からラベルを押し込んだ時の最大抵抗値をラベル挿入抵抗値とした (測定数=20)。また、ペットボトルに霧吹きで水をふきつけた状態で同様に最大抵抗値を測定した (測定数=20)。

### 【0063】

実施例、比較例に用いたポリエステルは以下の通りである。

ポリエステルA: ポリエチレンテレフタレート (IV 0.75)

ポリエステルB: テレフタル酸100モル%と、エチレングリコール70モル%、ネオペンチルグリコール30モル%とからなるポリエステル (IV 0.72)

ポリエステルC: ポリブチレンテレフタレート70重量%と $\epsilon$ -カプロラクトン30重量%とからなるポリエステルエラストマー (還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) 1.30)

### 【0064】

#### (実施例1)

表1に示すように、A層の原料として、ポリエステルAを30重量%、ポリエステルBを65重量%、ポリエステルCを5重量%混合したポリエステル組成物を、B層の原料として、ポリエステルAを10重量%、ポリエステルBを65重量%、ポリエステルCを5重量%と結晶性ポリスチレン樹脂 (G797N 日本ポリスチレン (株) 製) 10重量%及び二酸化チタン (TA-300富士チタン製) 10重量%をそれぞれ別々の押出機に投入、混合、熔融したものをフィードブロックで接合して、280℃でTダイから延伸後のA/B/Aの厚み比率が12.5  $\mu$ m/25  $\mu$ m/12.5  $\mu$ mとなるように積層しながら熔融押し出しし、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

該未延伸フィルムに下記の調合した塗布液をファウンテンダイ・スミージングバ一方式で塗布し、フィルム温度が70℃になるまで加熱した後、テンターで横方向に4.0倍延伸後、コート量、0.05g/m<sup>2</sup>、厚み50  $\mu$ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

### 【0065】

**塗布液の調合:**

ポリエステル樹脂の水分散液 (TIE51 竹本油脂製) を固形分で53重量%、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン (HYTEC E-4BS 東邦化学工業製) を固形分で40重量%、スルホン酸ナトリウム水溶液 (エフコール214 松本油脂製) を固形分で7重量%含む、IPA30%水溶液を塗布液とした。

**【0066】****(比較例1)**

表1に示すように、コートをなしとした以外は、実施例1と同様にして厚み50 $\mu$ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

**【0067】****(比較例2)**

下記に示すように、コート処方を変更したこと以外は、実施例1と同様にして厚み50 $\mu$ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

塗布液の調合: スルホン酸ナトリウム水溶液 (エフコール214 松本油脂製) を固形分で7重量%含む、IPA30%水溶液を塗布液とした。

**【0068】****(参考例1~2)**

表1に示すように、透明フィルムに通常通り印刷を施したラベルの挿入抵抗を示す。

**【0069】**

実施例1及び比較例1~2で得られたフィルムの評価結果を表1に合わせて示す。

**【0070】****【表1】**

	ラベル挿入抵抗値		摩擦	帯電防止性		全光線	温湯収縮率		溶剤接着性
	水なし	水あり	動摩擦係数	表面固有抵抗	透過率	%	タテ	ヨコ	
	N	N	$\mu d$	$\log \Omega$					
実施例1	0.05	0.57	0.17	10.2		27	1.0	73.0	○
比較例1	0.28	1.58	0.60	10.6		27	1.0	73.0	○
比較例2	0.19	1.09	0.28	9.8		27	1.0	73.0	○
参考例1	0.20	0.56	0.16	—		—	—	—	—
参考例2	0.50	1.31	0.22	—		—	—	—	—

## 【0071】

表1から明らかなように、実施例1で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ペットボトルのフルラベル用に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、かつ、白色印刷を施さなくともペットボトルとの好適な滑り性を有するものであった。

## 【0072】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、高品質で実用性が高く、特に劣化しやすい内容物の包装収縮ラベル用として好適である。

## 【0073】

一方、比較例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、光線カット性を有するもののラベル挿入抵抗が大きく、さらに加工を施して滑り性を付与する必要がある。このように比較例の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、品質が劣り、実用性の低いものであった。

## 【0074】

## 【発明の効果】

本発明によれば、印刷や加工を施さなくとも光線カット性を有し、さらに白色印刷を施さなくともペットボトルとの好適な滑り性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。従って、ラベル用、特に商品価値の高いラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムとして極めて有用である。

## 【図面の簡単な説明】

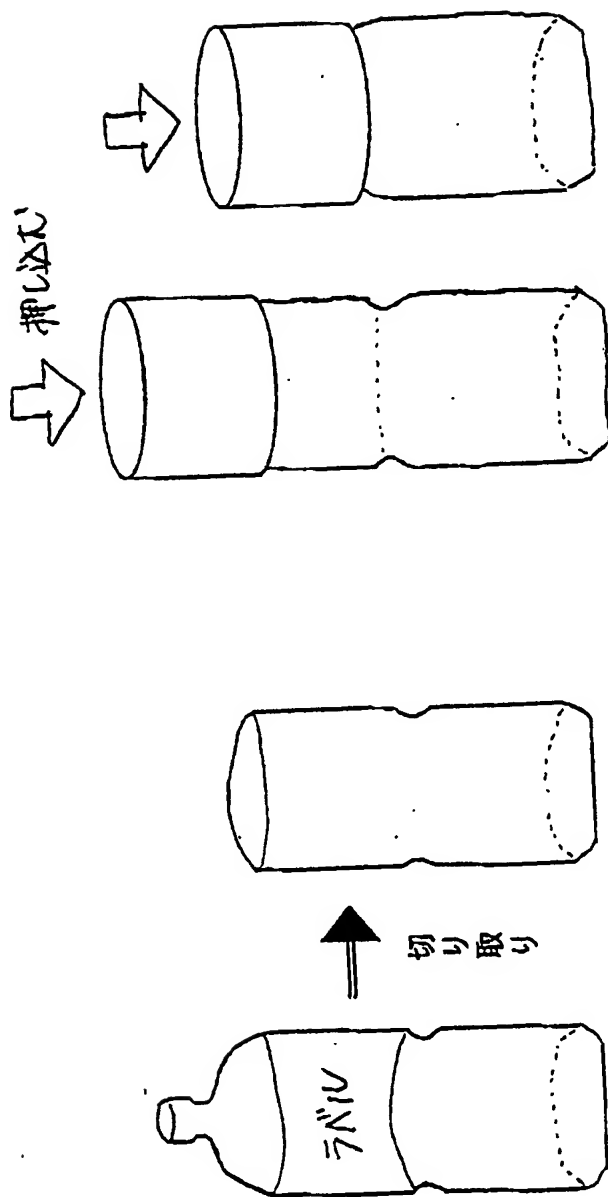
## 【図1】

挿入抵抗値の測定の概念図である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、かつ、白色印刷を施さなくともペットボトルとの好適な滑り性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。

【解決手段】 主にポリエステル樹脂からなるフィルムであって、該フィルムをチューブ状に接合加工したもの（以下ラベルと称する）のペットボトルに対する挿入抵抗値が0.8N以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【選択図】 なし

特願 2003-094556

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

1990年 8月10日  
新規登録  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
東洋紡績株式会社